CANMET

Canada Centre for Mineral and Energy Technology

Centre canadien de la technologie des minéraux et de l'énergie

RAPPORT 84-5F

ÉTAT ACTUEL DES RECHERCHES SUR L'HYDROGÉNATION SIMULTANÉE DU CHARBON ET DES HUILES LOURDES DÉRIVÉES DU PÉTROLE

J. MONNIER

15 pp

PROGRAMME DE RECHERCHE SUR L'ÉNERGIE
LABORATOIRES DE RECHERCHE SUR L'ÉNERGIE

MARS 1984

Energy, Mines and Resources Canada
Énergie, Mines et Ressources Canada

Canada

85-2047/

©Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1984

En vente au Canada par l'entremise de nos

agents libraires agréés
et autres librairies

ou par la poste au:

Centre d'édition du gouvernement du Canada
Approvisionnements et Services Canada
Ottawa, Canada, K1A 0S9

N° de catalogue M38-13/84-5F
ISBN 0-660-91405-0

Canada: 3,00$
à l'étranger: 3,60$

Prix sujet à changement sans préavis
Available in English

ÉTAT ACTUEL DES RECHERCHES SUR L'HYDROGÉNATION SIMULTANÉE DU CHARBON ET DES HUILES LOURDES DÉRIVÉES DU PÉTROLE

par

J. Monnier[a]

RÉSUMÉ

Ce rapport traite de l'hydrogénation simultanée du charbon et des huiles lourdes dérivées du pétrole. On y décrit différents procédés d'hydrogénation simultanée ainsi que l'utilisation de catalyseurs et d'additifs. La bibliographie contient de nombreuses références d'articles scientifiques, de brevets et de rapports techniques.

[a]Chercheur scientifique, Laboratoire de recherche sur le traitement des hydrocarbures, Laboratoires de recherche sur l'énergie, Énergie, Mines et Ressources Canada, Ottawa, K1A 0G1

REVIEW OF THE COPROCESSING OF COAL AND HEAVY OILS OF PETROLEUM ORIGIN

by

J. Monnier*

ABSTRACT

The present report reviews the various simultaneous cohydrogenation processes that are currently being recommended for coal and heavy oils of petroleum origin. The different coprocessing schemes are described, and the utilization of various catalysts and additives is discussed. A comprehensive bibliography of recent papers, patents and research reports is presented.

---

*Research Scientist, Hydrocarbon Processing Research Laboratory, Energy Research Laboratories, CANMET, Energy, Mines and Resources Canada, Ottawa, K1A 0G1

TABLE DES MATIÈRES

	Page
RÉSUMÉ	i
ABSTRACT	ii
INTRODUCTION	1
TRAVAUX DE DÉFRICHAGE DE BOOMER ET SADDINGTON	1
RECHERCHES EN COURS À L'ALBERTA RESEARCH COUNCIL	1
PROCÉDÉ COIL	3
AUTRES CATALYSEURS ET PROCÉDÉS	4
COTRAITEMENT À LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE: TRAITEMENT PAR SOLVOLYSE	5
SOLUBILISATION DU CHARBON À PRESSION ÉLEVÉE	6
PROCÉDÉS THÉORIQUES DE TRAITEMENT SIMULTANÉ	7
SOMMAIRE	8
REMERCIEMENTS	8
RÉFÉRENCES	8

TABLEAUX

N°		
1.	Analyse des charges d'alimentation	2
2.	Détermination des produits de traitement simultané - Alberta Research Council	2

INTRODUCTION

L'hydrogénation simultanée du charbon et des huiles lourdes dérivées du pétrole est une nouvelle façon de procéder à l'hydrocraquage des bitumes et des résidus de distillation, à la liquéfaction du charbon et à l'élimination des hétéroatomes. On donne un aperçu du cotraitement des hydrocarbures d'après des renseignements tirés d'articles scientifiques, de brevets et de rapports de recherche. Dans la première section, on présente les travaux de défrichage de Boomer et Saddington. Aux sections suivantes, on décrit les projets en cours à l'Alberta Research Council ainsi que divers procédés de cotraitement, par exemple la solvolyse et le procédé COIL. On traite aussi de la solubilisation à haute pression du charbon des résidus de distillation.

TRAVAUX DE DÉFRICHAGE DE BOOMER ET SADDINGTON

En 1935, Boomer et Saddington ont été les premiers à tenter d'utiliser des solvants dérivés du pétrole pour liquéfier le lignite et les charbons subbitumineux et bitumineux de l'Alberta (1). Ils ont mélangé du bitume brut de McMurray avec une quantité égale de charbon bitumineux de Pincher Creek qu'ils ont chauffé entre 425 et 450°C dans des autoclaves oscillants pendant 3 à 8 h, sous une pression initiale de 7 MPa de H_2 (mesurée à la température ambiante). Le catalyseur utilisé était de l'oxyde molybdique (5 % de la masse de charbon). Des produits furent séparés par distillation et par extraction à l'éther éthylique. À 425°C, on parvenait à une conversion de 50 % du charbon en liquide et en gaz, avec hydrocraquage simultané du bitume.

Au cours d'essais effectués avec des mélanges charbon-tétraline, Boomer et Saddington ont mis au point deux catalyseurs très efficaces: l'oxyde molybdique et un mélange 50 % molaire en oxyde ferrique et 50 % molaire en oxyde chromique. Selon ces chercheurs, le catalyseur à deux métaux donne une meilleure conversion du charbon, alors que l'oxyde molybdique donne un produit mieux réparti, contenant moins de brai.

RECHERCHES EN COURS À L'ALBERTA RESEARCH COUNCIL

On effectue présentement à l'Alberta Research Council (ARC) des recherches poussées sur le cotraitement du charbon et du bitume. Moschopedis, Speight* et leurs collaborateurs du département de recherche sur le charbon (ARC) ont étudié la liquéfaction des charbons bitumineux et subbitumineux de l'Alberta dans des liquides dérivés du pétrole comme le bitume de la Suncor tirés des sables bitumineux de l'Athabasca, le pétrole lourd de Lloydminster, le gazole de coke de la Suncor et les malthènes tirés du bitume de la Suncor (2,3,4,5,6,7).

Ces liquides diffèrent de bien des façons des huiles dérivées du charbon (6). Comme on le voit au Tableau 1, l'aromaticité de ces matériaux lourds est environ de 27 à 30 % en masse alors que celle des huiles anthracéniques dérivées du charbon est supérieure à 80 %. De plus, leur rapport atomique hydrogène - carbone est le double de celui de l'huile anthracénique. Ils ont cependant une teneur en soufre élevée (de 3,3 à 4,3 % en masse) en comparaison de l'huile anthracénique (inférieure à 1 % en masse).

Les essais de cotraitement ont été effectués dans des autoclaves de 300 et 1 000 cm^3, avec une charge d'alimentation composée de 2,5 g d'huiles lourdes par gramme de charbon pulvérisé exempt d'humidité et de cendres (EHC) (dans un autoclave de 1 L, on traitait 175 g d'hydrocarbure). La pression initiale de H_2 dans le réacteur variait de 6,8 à 10 MPa; on chauffait ensuite le récipient à une température constante, entre 385 et 420°C, pendant environ 1 h. Toutefois, le faible taux de chauffe de l'autoclave (environ 3,5 à 4,5°C/min.) jouait sur la précision du temps de réaction vu qu'il pouvait y avoir déjà eu hydrocraquage avant que la température souhaitée ne fut atteinte.

Moschopedis et ses collaborateurs ont étudié à la fois le craquage thermique et l'hydrocraquage catalytique des mélanges charbon-huile. Ils ont essayé deux catalyseurs: Fe_2O_3 (3 % en

---

*Présentement à l'Exxon Research and Engineering Company, Linden, New Jersey

TABLES

Tableau 1 - Analyse des charges d'alimentation (6,33,37)

Charge	Composition (% en masse)					H/C	Aromaticité
	C	H	S	O	N		(%)
Huiles anthracéniques	92,10	5,35	0,96	1,13	0,55	0,70	80,1
Charbon de Forestburg*	70,76	4,28	0,59	22,55	1,82	0,73	
Charbon de Wabamun (Mine Highvale)*	73,3	4,6	0,4	20,7	1,0	0,75	
Charbon no 6 de l'Illinois*	82,95	6,03	1,36	7,99	1,67	0,87	
Huiles résiduelles de CCF	89,93	7,35	1,09	0,99	0,44	0,98	
Résidus de distillation sous vide de Cold Lake	78,6	9,3	5,5	5,9	0,60	1,42	
Huiles lourdes de Lloydminster	83,75	10,94	3,55	1,47	0,27	1,57	27,1
Bitume (Dépôt de sables bitumineux de l'Athabasca)	84,18	10,31	4,33	0,78	0,40	1,47	29,9
Malthènes tirés du bitume	84,24	11,05	4,01	0,67	0,02	1,57	28,0

*sans humidité et sans cendre

Tableau 2 - Détermination des produits de cotraitement - Alberta Research Council (6)

Produits gazeux:	Dosage par chromatographie gazeuse.
Fraction naphta-eau:	Distillation à pression atmosphérique (20 à 195°C)
Huiles moyennes:	Distillation (0,1 à 0,2 mm Hg) de 30 à 200°C. Points d'ébullition équivalents de 195 à 420°C.
Huiles lourdes:	Extraction des résidus de distillation au toluène, au benzène et au pentane; les huiles lourdes solubles dans le pentane sont séparées à l'hexane des résines sur terre de Fuller.
Résines:	Extraction des résidus de distillation au toluène, au benzène et au pentane; les résines solubles dans le pentane sont séparées au THF des huiles lourdes sur terre de Fuller.
Asphaltènes:	Extraction des résidus de distillation au toluène, au benzène et au pentane; insolubles dans le pentane.
Préasphaltènes:	Extraction des résidus de distillation au toluène et à la pyridine; insolubles dans le toluène et solubles dans la pyridine.
Catalyseurs, charbon inaltéré, coke, cendres:	Extraction des résidus de distillation au toluène et à la pyridine; insolubles dans le toluène et dans la pyridine.

masse de charbon EHC) et oxydes de cobalt - molybdène sur extrudat d'alumine (environ 10 % en masse) (2,5,6,7).

Les produits étaient identifiés selon les méthodes décrites au Tableau 2. On calculait le rendement de la conversion du charbon en faisant la différence entre les masses de solide dans l'autoclave avant et après chaque essai, à l'exclusion du catalyseur et des matières minérales. Les chercheurs de l'ARC ont aussi effectué des expériences à blanc en traitant par hydrocraquage la charge d'alimentation liquide dans les mêmes conditions de fonctionnement afin de calculer la contribution du charbon dans la répartition des produits.

Les résultats des expériences d'hydrocraquage catalytique indiquent que la conversion du charbon et la répartition des produits sont toutes deux modifiées par le type de charbon et le type de solvant ainsi que par les conditions de fonctionnement.

Lors du traitement du charbon d'Ardley avec du pétrole lourd de Lloydminster à 400°C, 95 % des produits pétroliers moyens bouillaient à moins de 377°C, proportion obtenue à 432°C pour le charbon de Judy Creek et à 367°C pour le charbon de Fox Creek (7). On a cependant besoin de plus de données pour établir la relation entre la conversion et la répartition des produits, et les caractéristiques des différents charbons.

On a trouvé que le pétrole lourd de Lloydminster et le bitume de la Suncor étaient des solvants très efficaces pour liquéfier le charbon subbitumineux "B" de Wabamun à 400°C sous une pression de 10 MPa de H_2. On obtenait dans les deux cas des répartitions semblables des produits: 19 à 22 % en masse de naphta, 24 à 25 % en masse d'huiles semi-fluides et 46 à 49 % en masse d'huiles à point d'ébullition supérieur à 420°C (6).

Lors du cotraitement, les gaz produits ne se composent pas uniquement d'hydrocarbures légers, CH_4, C_2H_6, C_2H_4, et C_3H_8, mais aussi de CO_2, de CO et de H_2S par suite de la désoxygénation et de la désulfuration des produits liquides. De plus, la présence d'un catalyseur minimise d'habitude la formation de coke.

Les résultats obtenus à l'ARC laissent supposer que l'addition de charbon provoque surtout un accroissement de la fraction préasphaltène dans les produits (6,7). Toutefois, en se servant de malthènes dérivés du bitume, on observait une augmentation de 35 % du naphta, alors que les volumes d'extraits et d'huiles semi-fluides n'augmentaient que légèrement. Avec de l'huile anthracénique dérivée du charbon, il n'y avait augmentation du rendement en liquide que dans la fraction à point d'ébullition supérieur à 420°C. Par contre, au cours des expériences à blanc effectuées avec des solvants dérivés du pétrole, la répartition des produits montrait qu'il se formait plus d'extraits et moins d'huiles semi-fluides.

L'addition d'une petite quantité de H_2S (10 % de la masse de charbon) diminue la production d'hydrocarbures volatils (7). Moschopedis et ses collaborateurs n'ont cependant pas observé d'augmentation de la conversion du charbon en présence de H_2S.

PROCÉDÉ COIL

À l'Hydrocarbon Research Inc. (HRI), on est en train de mettre au point le procédé COIL d'hydrocraquage catalytique de mélanges de charbon et d'huiles (8). Cette compagnie compte déjà à son crédit le procédé H-COAL de liquéfaction du charbon et le procédé H-OIL d'hydrocraquage du pétrole lourd. D'après les résultats obtenus en laboratoire, l'HRI soutient que le cotraitement diminue, plus que l'on ne s'y attendait, la fraction de produits insolubles dans le benzène ainsi que la teneur en soufre des liquides à point d'ébullition supérieur à 204°C. Grâce à ces avantages, le procédé COIL demande des conditions beaucoup moins dures que les procédés comme l'hydrocraquage du bitume et la liquéfaction du charbon. Des essais en micro-autoclave effectués avec du charbon subbitumineux de l'ouest canadien et des résidus de distillation du pétrole de Lloydminster ont produit 10 à 30 % en volume de naphta et 15 à 35 % en volume de carburant diesel. L'hydrogène nécessaire au procédé COIL est produit par oxydation des résidus de distillation et récupéré à la sortie des gaz.

Chervenak et Johanson de l'HRI ont traité, en lit bouillonnant, les mélanges formés d'une partie de charbon No. 6 de l'Illinois et de 1 à 2 parties de résidus de distillation sous vide de pétroles du Koweit (93 % des matières ayant un point d'ébullition supérieur à 525°C) (9). La température du réacteur était de 450°C et la pression partielle d'hydrogène, de 15 MPa. On ajoutait à la charge d'alimentation un catalyseur commercial de cobalt-molybdène. Environ 66 % en masse du produit consistait en distillats pétroliers à point d'ébullition inférieur à 525°C et contenant au moins 4 atomes de carbone, le rendement de la conversion du charbon étant de 94 %. Ces résultats se comparent favorablement au rendement en distillats obtenus lors de l'hydrocraquage des résidus de distillation.

Une partie des distillats lourds peuvent être recyclés de façon que la fraction des solides dans le réacteur constitue entre 10 et 25 % de la masse totale d'hydrocarbures présents.

AUTRES CATALYSEURS ET PROCÉDÉS

On a délivré deux brevets à l'Exxon Research and Engineering Company protégeant les catalyseurs suivants solubles dans l'huile, utilisables pour le cotraitement: acide phosphomolybdique et naphténates de molybdène, de vanadium et de chrome (sels d'acides carboxyliques dérivés des naphtènes).

Dans le premier brevet, Aldridge et Bearden décrivent des expériences consistant à chauffer une boue constituée de 50 % en masse de bitume de l'Athabasca et de 50 % en masse de charbon de maille 74 µm de Wyodak dans un autoclave de 300 cm^3 à 440°C, sous une pression de 13,8 MPa de H_2 pendant 60 min (10). L'addition, sous forme de naphténate de Mo, de 837 ppm de molybdène en fonction de la masse de la charge d'alimentation en hydrocarbures, augmentait de 20 % le rendement en liquide jusqu'à une valeur de 84,3 % en masse de la charge de carbone totale, et diminuait de 60 % la formation de coke qui tombait à 8,8 % en masse. Les concentrations de fer, de vanadium et de nickel diminuaient fortement: la teneur combinée en métal devenait de 13 ppm en comparaison de 423 ppm dans le bitume de l'Athabasca.

Le second brevet décrivait des essais effectués d'abord avec un mélange de gaz contenant 90 à 96 % molaire de H_2 et 4 à 10 % molaire de H_2S. Une boue de charbon et de bitume en proportion 1:1 était traitée à 440°C, sous 13,8 MPa pendant 90 min en présence de 200 ppm de molybdène (11). On faisait aussi des expériences, en l'absence de charbon, d'hydrocraquage du bitume dans les mêmes conditions de traitement. En apportant une correction tenant compte de la contribution du bitume à la répartition des produits, ces chercheurs ont trouvé que le charbon est surtout converti en naphta (C_4 à 193°C) et en distillat léger (193 à 343°C), soit respectivement 57 et 21 % en volume des liquides formés, le reste ayant un point d'ébullition supérieur à 343°C. Ces résultats remarquables sont probablement dus à une forte dispersion du catalyseur de molybdène, à une température de réaction assez élevée et à un long temps de réaction. Il se peut cependant que cette méthode, consistant à soustraire la contribution du bitume des produits obtenus par cotraitement afin d'obtenir celle du charbon, soit trompeuse, car elle suppose que la réactivité du bitume n'est pas modifiée par la présence du charbon.

Ce brevet décrit aussi un procédé en deux étapes au cours duquel le bitume est d'abord hydrocraqué pendant 1 h à 440°C sous 13,8 MPa, avant d'être hydrogéné en présence d'une quantité égale de charbon de Wyodak pendant 30 min dans les mêmes conditions (11). Au cours des deux étapes, le catalyseur d'hydrocraquage est l'acide phosphomolybdique; la concentration de molybdène est d'environ 200 ppm. Une comparaison des deux procédés décrits dans ce brevet indique que celui à deux étapes produit plus de résidus de distillation à point d'ébullition supérieur à 540°C (17 % contre 13 %) et plus de produits de carbonisation (5,5 % contre 1,5 %) que le procédé à une seule étape, probablement à cause d'un temps de contact plus court entre le charbon et le bitume. La consommation d'hydrogène est cependant inférieure de 12 % dans le procédé à deux étapes comme le laissait supposer la masse moléculaire plus élevée des produits.

Selon un brevet qui est la propriété de l'United Oil Products Inc. (12) il est possible d'hydrocraquer un mélange de charbon et de pétrole brut avec un catalyseur sans support, consistant en un complexe organométallique ou en sel métallique d'un acide organique, à 390°C et sous 17,2 MPa. Les essais de traitement discontinu en autoclave décrits par Catsis portent sur un mélange de 2:1 de pétrole brut étêté de Boscan et de charbon n° 6 de l'Illinois. Le catalyseur de l'hexacarbonyle de molybdène à 7 % en masse est prétraité in situ à 300°C, sous 7 MPa d'un mélange 10 % molaire de H_2S et 90 % molaire de H_2. On parvient à convertir environ 70 % du charbon. Les produits sont extraits à l'isopentane et au toluène. La fraction contenant les solides et le catalyseur peut être recyclée dans une nouvelle charge d'alimentation. Les métaux comme le nickel et le vanadium sont complètement éliminés des liquides (teneur en métal inférieure à 10 ppm); les matières insolubles dans l'heptane comptent pour moins de 0,3 %.

Rosenthal et Dahlberg proposent d'utiliser comme catalyseur des oxydes de cobalt-molybdène, de nickel-molybdène et de nickel-tungstène, sur support de silice-alumine dans un procédé de cotraitement en deux étapes mises au point à la Chevron Petroleum of California (13,14). À la première étape, le charbon est dissous dans une quantité égale de pétrole lourd de 425 à 455°C sous une pression supérieure à 10 MPa de H_2. L'effluent subit ensuite un hydrocraquage catalytique de 340 à 400°C. Rosenthal et Dahlberg présentent des données obtenues par cotraitement de charbon pulvérisé de River King avec du pétrole brut étêté de Kern River contenant environ 40 % de brai. La dissolution, effectuée à 455°C sous 16,5 MPa, est suivie de l'hydrocraquage à 400°C sur lit fixe de pastilles d'alumine imprégnées d'un mélange 10 % en masse de Ni et de 24 % en masse de W. La vitesse spatiale des hydrocarbures est de 1 h^{-1} dans le dissolveur et de 0,4 h^{-1} dans le réacteur. Les produits liquides (65 %) ont un point d'ébullition inférieur à 345°C et moins de 5 %, supérieur à 540°C. Les teneurs en soufre et en azote des combustibles liquides sont respectivement inférieures à 0,02 et 0,23 % en masse.

Titova et ses collaborateurs ont fait dernièrement un compte rendu d'études comparatives sur l'utilisation de différents catalyseurs pour cotraiter des résidus de distillation (à point d'ébullition supérieur à 240°C) et des charbons d'origine russe (15,16,17). Les conditions expérimentales étaient: chauffage à 425°C pendant 2 h sous une pression d'hydrogène initiale 5 MPa. On obtenait le rendement le plus élevé, environ 82 %, avec un catalyseur fait de particules de charbon imprégnées de 0,2 % en masse de Mo^{+6} [d'une solution $(NH_4)_2MoO_4$] et de 0,75 % de Fe^{+3} [de $Fe_3(SO_4)_2$]. Dans ce cas, 34 % des produits liquides avaient un point d'ébullition inférieur à 300°C.

Kotowski a décrit la production d'essence et de carburants diesel par traitement de charbon bitumineux en présence de mazout (point d'ébullition de 348°C, indice de Conradson de 9,05 %, teneur en asphaltène de 2,93 %), et d'un catalyseur de Fe-Ni-Co-V (18). Le rapport initial pétrole-charbon était d'environ 1,5 et la concentration en catalyseur, 3 % en masse de la charge d'hydrocarbures. L'hydrogénation était effectuée de 420 à 440°C sous une pression de 9 à 11 MPa. Environ 12 % des hydrocarbures liquides produits avaient un point d'ébullition compris entre 40 et 200°C, 32 % de 200 à 350°C et 41 % au-dessus de 350°C.

COTRAITEMENT À LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE : TRAITEMENT PAR SOLVOLYSE

Au Japon, on est en train de mettre au point en laboratoire (19,20) un procédé de solvolyse permettant de dissoudre le charbon dans l'asphalte ou les résidus de distillation. Ces expériences sont effectuées dans deux usines pilotes dont les capacités respectives de traitement sont de 1 et de 36 t d'hydrocarbure par jour.

À la première étape du traitement par solvolyse, une partie de charbon est dissoute dans 3 parties d'asphalte à 390°C, sous 100 kPa de H_2 ou de N_2. Il s'agit, selon Arita et ses collaborateurs, de la température donnant un rendement de première étape optimum car il y a moins de polycondensation dans l'asphaltène et de for-

mation de gaz (21,22). La dissolution du charbon demande en général un temps de séjour inférieur à 60 min.

Le brai de solvolyse, c.-à-d. l'effluent de première étape dont sont éliminées les matières solides, est ensuite hydrocraqué sur catalyseur, ce qui donne les carburants liquides. À la seconde étape, la température est maintenue à 400°C et la pression inférieure à 20 MPa de H_2. Le temps de séjour du brai est d'environ 3 h. Comme catalyseur d'hydrocraquage, les chercheurs japonais ont essayé des oxydes de nickel-molybdène, de cobalt-molybdène et de nickel-tungstène, imprégnés sur alumine (le rapport catalyseur: brai est de 9,0). Le catalyseur Ni-Mo donne les meilleurs résultats. On a aussi trouvé que les zéolithes et d'autres catalyseurs commerciaux sont eux aussi acceptables. De plus, il y a hydrodésulfuration et hydrodénitrogénation des liquides (élimination de 60 à 90 % de soufre et de 40 à 70 % d'azote). Une partie des produits liquides peuvent être recyclés à la première étape afin de solubiliser davantage de charbon et de diminuer la consommation d'asphalte.

Les gaz, surtout du méthane, de l'éthane et du propane, forment moins de 10 % des produits, on trouve aussi des oléfines ainsi que du H_2S. Il se forme du monoxyde et du dioxyde de carbone lorsque des charbons de bas rang sont liquéfiés. Le brai de solvolyse se compose en partie de paraffines normales comportant de 15 à 23 atomes de carbone.

À la première étape, les chercheurs japonais ont essayé divers additifs dans le but d'améliorer le rendement en liquide; ils ont trouvé que le carbonate de calcium était très efficace. Ils ont aussi fait des recherches sur des catalyseurs jetables, par exemple les oxydes, les hydroxydes et les sulfures de fer ainsi que des mélanges de minerais de fer et de soufre; tous ces catalyseurs favorisaient la dissolution du charbon.

Des expériences ont montré que le charbon où la teneur en carbone allait de 80 à 85 % en masse était les plus propices à la solvolyse. Les charbons très fusibles sont convertis plus facilement que les charbons infusibles. La conversion est améliorée par la lixiviation du charbon à l'acide dilué. De même, un prétraitement thermique des charbons en présence d'éthylène et d'autres oléfines améliorent le rendement en liquide. Les chercheurs japonais ont tous aussi observé qu'un traitement thermique de l'asphalte améliore la dissolution du charbon.

Des brevets japonais décrivent des procédés analogues à la solvolyse du charbon. D'après l'un d'eux, le charbon est liquéfié par extraction au brai de pétrole hydrogéné à pression élevée sur catalyseur de nickel-molybdène (23). Le chauffage d'un mélange contenant deux parties de brai hydrogéné et une partie de charbon de 370 à 390°C, sous 100 kPa, pendant 60 min donne une conversion du charbon atteignant 88 %.

Dans un procédé analogue mis au point par l'Osaka Gas Co. Ltd., de petites particules de charbon (diamètre de 50 à 10 000 µm) sont ajoutées à des résidus de distillation de pétrole brut (24). La boue obtenue subit ensuite un traitement thermique à 420°C sous 1,5 MPa pendant 3 h, ce qui donne des carburants liquides.

La Mitsubishi Chemical Industries Co. Ltd. a aussi pris un brevet sur le procédé de type solvolyse (25,26,27). À la première étape, une partie de charbon de bas rang est chauffé pendant 30 min à 400°C avec deux parties d'huile à base d'asphalte. L'effluent est ensuite mélangé avec une quantité égale d'asphalte, puis chauffé pendant 30 min à 400°C. À l'étape finale, le brai est hydrogéné en mazout pendant une période atteignant 3 h sur catalyseur de cobalt-molybdène sous une pression de 20 MPa.

SOLUBILISATION DU CHARBON À PRESSION ÉLEVÉE

Des chercheurs de la Nippon Oil Co. Ltd. ont proposé une version à pression élevée du traitement par solvolyse (28). Le charbon est liquéfié par extraction à 400°C sous 6 MPa dans un solvant qui est préparé par un traitement à étapes multiples comprenant la pyrolyse du naphta à 850°C, le traitement thermique pendant 2 h de l'huile obtenue à la première étape à 350 et 400°C sous 1,5 MPa et, enfin, la distillation par détente et l'hydrogénation partielle des distillats à

300°C sous 7 MPa de H_2. Avec une charge constituée d'un mélange de 80 % en masse d'huile et 20 % en masse de charbon, on obtient une conversion d'environ 85 % du charbon.

La Mobil Oil Corporation a aussi mis au point un procédé en deux étapes analogue au traitement japonais par solvolyse à pression élevée. Les essais, décrits dans divers brevets, montrent que les résidus, obtenus par distillation d'effluents d'une unité de craquage fluide (CCF), peuvent être utilisés comme solvant pour la liquéfaction du charbon (95 % de ces huiles ont un point d'ébullition compris entre 255 et 485°C) (29,30, 31,32). À cause de leur forte aromaticité, les huiles résiduelles de CCF sont très appropriées à la solubilisation du charbon. Du lignite et des charbons bitumineux à haute teneur en matières volatiles, mélangés avec les huiles résiduelles de CCF, étaient convertis à 90 % en liquide à une température de 400°C sous une pression de 10 MPa de H_2. Il ne s'agit pas d'un procédé catalytique.

Yan et Espenscheid de la Mobil ont effectué des expériences dans des autoclaves de 300 cm^3 à une pression initiale de H_2 de 101 kPa à une température de 315 à 425°C (33). À la température réactionnelle, les pressions finales mesurées atteignaient 6,9 MPa. Les expériences étaient semi-discontinues et un régulateur de contre-pression maintenait constante la pression dans l'autoclave. Les huiles, les asphaltènes et les préasphaltènes étaient séparées par extraction à la pyridine et au benzène. Ces chercheurs soutiennent que la plupart des huiles résiduelles de CCF étaient récupérées du benzène par précipitation des liquides dérivés du charbon avec un solvant non polaire, l'octane normal. La récupération était complète après une série de traitements au benzène et à l'octane. On a aussi effectué des études comparatives en se servant de goudron de charbon à point d'ébullition supérieur à 370°C.

On a aussi trouvé que les huiles résiduelles de CCF étaient de bons donneurs d'hydrogène et qu'il s'agissait de solvants appropriés à la liquéfaction du charbon. On obtenait des produits de meilleure qualité avec ces huiles qu'avec un solvant dérivé du charbon, car le rapport produits solubles - produits insolubles dans le benzène y était d'environ 0,66 en comparaison de 0,07 dans le goudron de houille. Les résultats tirés d'essais semi-discontinus effectués sous 1,4 MPa, indiquaient que le traitement à basse pression diminuait la conversion et augmentait le rendement en gaz. Au contraire, les pressions élevées augmentaient la production de liquide et l'élimination d'oxygène sous forme de CO_2 plutôt que de H_2O, diminuant la consommation de H_2.

PROCÉDÉS THÉORIQUES DE COTRAITEMENT

Les brevets suivants de la Mobil Oil Corporation décrivent des procédés de cotraitement qui n'ont pas encore fait leurs preuves expérimentalement mais qui sont intéressants.

Dans un procédé à deux étapes proposé par Yan, des huiles lourdes contenant plus de 75 % en masse de matière à point d'ébullition supérieur à 371°C sont viscoréduites dans une première étape et, ensuite, utilisées comme solvant de liquéfaction de lignite et de charbon subbitumineux (34). Pour minimiser la formation de coke, les deux étapes s'effectuent à des températures différentes afin de profiter de la tendance différente des huiles lourdes et du charbon à la cokéfaction. Les températures proposées pour les étapes 1 et 2 sont respectivement de 500°C et de 425°C; pour les deux étapes, la pression est d'environ 4 MPa. Pour réussir une conversion minimum de 60 %, le temps de séjour des huiles lourdes à l'étape 1 est inférieur à 2 h. À l'étape 2, le charbon constitue 30 % en masse de la charge d'alimentation. Lorsque la plupart du charbon est liquéfié, les produits sont séparés par désasphaltage au solvant et par distillation. Les métaux sont éliminés des hydrocarbures liquides.

On a aussi proposé des zéolithes échangées avec terres rares comme catalyseurs de cotraitement visant à produire des oléfines légères, des distillats, des gazoles légers et lourds ainsi que des résidus ayant une teneur réduite en métaux à partir d'une charge d'alimentation contenant 60 à 80 % en masse d'huiles lourdes (35). L'hydrocraquage s'effectue de 427 à 524°C sur zéolithe

échangée de type X, Y ou ZSM-5 sur support de gel de silice ou de co-gel formé de gel de silice ou d'un oxyde métallique approprié. La pression de réaction est fixée au-dessus de 300 kPa et la concentration du catalyseur dans le réacteur varie de 5 à 10 % en masse de la charge d'alimentation en huiles et en charbon.

Yan a aussi proposé d'ajouter des particules fines (diamètre de 50 à 2000 µm) de charbon bitumineux "A" pour améliorer la viscoréduction des huiles lourdes comme les résidus de distillation sous vide léger des pétroles arabes (36). La température de réaction est fixée de 425 à 510°C et la pression partielle de H_2 atteint 13,6 MPa. Il peut être avantageux d'ajouter de la vapeur pendant traitement.

SOMMAIRE

L'hydrogénation simultanée de charbon et d'huiles lourdes dérivées du pétrole produisent davantage d'hydrocarbures liquides que la liquéfaction du charbon. Le cotraitement exige donc des conditions moins poussées de température et de pression. Même à la pression atmosphérique, le charbon est partiellement soluble dans l'asphalte. De plus, il y a moins de cokéfaction vue l'abaissement des températures de réaction. Certains des procédés de cotraitement décrits ci-dessus demandent l'utilisation de catalyseurs à base de métaux de transition comme le nickel, le cobalt, le fer et le molybdène. La mise au point de meilleurs catalyseurs et additifs devraient cependant se poursuivre afin d'améliorer la production de carburants liquides de grande qualité. L'évaluation du catalyseur demande aussi une détermination plus détaillée des proportions d'hydrocarbures aromatiques, cycliques et oléfiniques produits.

REMERCIEMENTS

L'auteur désire remercier S.A. Fouda, J.F. Kelly et J.F. Kriz des Laboratoires de recherche sur l'énergie du CANMET pour les discussions intéressantes auxquelles ils ont participé.

RÉFÉRENCES

1. Boomer, E.H. et Saddington, A.W. "The hydrogenation of Alberta coals I. Preliminary experiments on suspension media and catalysts with three coals" Can J Res 12:825-830; 1935.

2. Moschopedis, S.E., Hawkins, R.W., Fryer, J.F. et Speight, J.G. "Use of heavy oils (and derivatives) to process coal"; Fuel 59:647-653; 1980.

3. Moschopedis, S.E. et Hawkins, R.W. "Use of synthesis gas in co-processing of coal-bitumen and derivatives"; Fuel 60:1170-1172; 1981.

4. Moschopedis, S.E., Hawkins, R.W. et Speight, J.G. "Effects of process parameters on the liquefaction of coal using heavy oils and bitumens"; Fuel Proc Tech 5:213-228; 1982.

5. Moschopedis, S.E. et Speight, J.G. "Basic yield data for coprocessing of coal and heavy oil"; Energy 7:4:10-11; 1982.

6. Moschopedis, S.E., Hawkins, R.W. et Wasylyk, H. "Co-processing of coal with oil sands bitumen and derivatives: batch autoclave tests", Rapport YCLQ-13; Alberta Research Council; 1982.

7. Moschopedis, S.E., Hawkins, R.W. et Wasylyk, H. "Batch autoclave tests for the liquefaction of Alberta subbituminous coals: Part II I.G. Farben and co-processing of coal with oil sands bitumen"; Rapport YCLQ-29; Alberta Research Council; 1983.

8. De Vaux, G.H., Johanson, E.S. et Chervenak, M.C. "COIL process: first generation commercial liquefaction plant"; Alternate Energy Sources Symposium; 5-7 déc. 1977; Miami Beach; 3267-3283; 1978.

9. Chervenak, M.C. et Johanson, E.S., brevet É.-U. 4,054, 504; 1977.

10. Aldridge, C.L. et Bearden, R., brevet É.-U. 4,298,454; 1981.

11. Aldridge, C.L. et Bearden, R., brevet É.-U. 4,111, 787; 1978.

12. Gatsis, J.G., brevet É.-U., 4,338,183; 1982.

13. Chevron Research Company, brevet belge 890,526; 1982.

14. Rosenthal, J.W. et Dahlberg, A.J. brevet É.-U., 4,330,393; 1982.

15. Krichko, A.A., Titova, T.A., Dembovskaya, E.A., Pchelina, D.P. et Ni Korova, T.S. "Hydrogenation of solid fuel. Effect of coal quality and the catalyst application process"; Khimiya Tverdogo Topliva 4:70-75; 1972.

16. Titova, T.A., Yashino, T.N., Stolbovaya, E.S. et Shulyakovskaya, L.V. "Evaluation of the quality of coals as a raw material for hydrogenation"; Khimiya Tverdogo Topliva 12:5:30-31; 1978.

17. Titova, T.A. et Pchelina, D.P. "Molybdenum and iron coal hydrogenation catalysts"; Khimiya Tverdogo Topliva 12:5:35-36; 1978.

18. Kotowski, W. "A two-step procedure for the simultaneous hydrocracking of mazout and bituminous (Hard) coal": Chemische Technik (ISSN 0045-6519) 35:1:22-23; 1983.

19. Japanese Agency of Industrial Science and Technology "Japan's Sunshine Project: Summary of coal gasification and liquefaction, Vol. IV"; ministère de l'Industrie et du Commerce international du Japon; 1980.

20. Japanese Agency of Industrial Science and Technology "Japan's" Sunshine Project: Summary of coal gasification and liquefaction, Vol. V"; ministère de l'Industrie et du Commerce international du Japon; 1981.

21. Arita, S., Osafune, K., Yamada, Y., Kakiyami, H., Honda, H., Tagawa, N. et Abe, S. "Solvolysis liquefaction of coal using petroleum vacuum residue. II Effect of rank of coal on yield of products in solvolysis liquefaction"; Nenryo Kyokai Shi 19:1060-1069; 1977.

22. Arita, S. "Solvolysis liquefaction of coal"; Chemical Economy and Engineering Review 13:5:13-19; 1981.

23. Takeshita, K. et Mochida, I., brevet japonais 80-45, 703; 31 mars 1980.

24. Ueda, K., brevet japonais 77-41, 608; 31 mars 1977.

25. Mitsubishi Chemical Industries Co., Ltd., brevet japonais 80-73, 780; 3 juin 1980.

26. Mitsubishi Chemical Industries Co., Ltd., brevet japonais 80-73, 781; 3 juin 1980.

27. Mitsubishi Chemical Industries Co., Ltd., brevet japonais 80-73, 782; 3 juin 1980.

28. Fujimune, T., brevet japonais 80-25, 407; 23 février 1980.

29. Chen, N.Y., Walsh, D.E., Yan, T.Y., Whitehurst, D.D., brevet É.-U. 4,247,384; 1981.

30. Espenscheid, W.F., brevet É.-U. 4,089,773; 1978.

31. Schoennagel, H.J. et Zahner, J.C., brevet É.-U. 4,108,758; 1978.

32. Yan, T.Y. et Espenscheid, W.F., brevet É.-U. 4,151,066; 1979.

33. Yan, T.Y. et Espenscheid, W.F. "Liquefaction of coal in a petroleum fraction under mild conditions"; Fuel Proc Tech 7:121-133; 1983.

34. Yan, T.Y., brevet É.-U. 4,379,747; 1983.

35. Audeh, C.A., brevet É.-U. 4,379,045; 1983.

36. Yan, T.Y., brevet É.-U. 4,334,976; 1982.

37. Osigu, Y., Kuriki, Y., Otaka, Y. et Fujita, S. "Results of liquefaction tests on coal samples offered by the Canadian Liquefaction Coordinating Committee"; Proceedings of the Coal Liquefaction Contractors' Review Meeting; édité par James F. Kelly; 8 et 9 nov. 1982; Ottawa; 3-35; 1983.

SONDAGE D'OPINION

L'opinion des lecteurs concernés peut influer sur la direction que prendront les recherches effectuées au CANMET.

Nous vous invitons à évaluer le présent rapport (n° 83-20F)

Est-ce qu'il est utile? Oui ____ Non ____

Est-ce qu'il est applicable à un problème industriel? Oui ____ Non ____

Est-ce que le sujet est très prioritaire? Oui ____ Non ____

Commentaires: _____

_____

_____

Veuillez envoyer à: L'éditeur du CANMET, EMR, 555, rue Booth
Ottawa (Ontario) K1A 0G1

Sur demande, on vous fera parvenir à titre gracieux un exemplaire de la REVUE DE CANMET décrivant la recherche effectuée au CANMET.

CANMET REPORTS

Recent CANMET reports presently available or soon to be released through Printing and Publishing, Supply and Services Canada (addresses on inside front cover), or from CANMET Publications Office, 555 Booth St., Ottawa, Ontario, K1A 0G1:

Les récents rapports de CANMET, qui sont présentement disponibles ou qui le seront bientôt peuvent être obtenus de la direction de l'Imprimerie et de l'Edition, Approvisionnements et Services Canada (adresses au verso de la page couverture), ou du Bureau de vente et distribution de CANMET, 555, rue Booth, Ottawa, Ontario, K1A 0G1:

83-2E McMaster, An Allogenic Massive Sulphide Copper Deposit, Bathurst Area, New Brunswick; J.L. Jambor;
Cat. No. M38-13/83-2E, ISBN 0-660-11377-5; Price: $3.25 Canada, $3.90 other countries.

83-2F Le gisement McMaster, un gisement de sulfure de cuivre allogène massif dans la région de Bathurst au Nouveau-Brunswick; J.L. Jambor;
Cat. No. M38-13/83-2F, ISBN 0-660-91158-2; Price: $3.25 Canada, $3.90 à l'étranger.

83-4E An Evaluation of Two Methods for the Determination of Indium in Ores, Concentrates and Zinc Processing Products by Flame Atomic-emission and Flame Atomic-absorption Spectrophotometry; Elsie M. Donaldson;
Cat. No. M38-13/83-4E, ISBN 0-660-11394-5; Price: $3.00 Canada, $3.60 other countries.

83-5E Industrial Minerals - Problem Areas and Opportunities; R.K. Collings and P.R.A. Andrews;
Cat. No. M38-13/83-5E, ISBN 0-660-11411-9; Price: $6.25 Canada, $7.50 other countries.

83-5F Problèmes et aspects favorables des minéraux industriels; R.K. Collings et P.R.A. Andrews;
Cat. No. M38-13/83-5F, ISBN 0-660-91251-1; Price: $6.25 Canada, $7.50 à l'étranger.

83-8E Alkalai Resistant Fibres - A Review; S.S.B. Wang;
Cat. No. M38-13/83-8E, ISBN 0-660-11542-5; Price: $3.25 Canada, $3.90 other countries.

83-8F Fibres résistantes aux alcalis: Étude documentaire; S.S.B. Wang;
Cat. No. M38-13/83-8F, ISBN 0-660-91293-7; Price: $3.25 Canada, $3.90 à l'étranger.

83-9E Radium 226 in Certified Uranium Reference Ores DL-1a, BL-4a, DH-1a and BL-5; C.W. Smith and H.F. Steger;
Cat. No. M38-13/83-9E, ISBN 0-660-11465-8; Price: $2.25 Canada, $2.70 other countries.

83-9F Radium-226 dans les minerais d'uranium de référence ores DL-1a, BL-4a, DH-1a and BL-5; C.W. Smith et H.F. Steger;
Cat. No. M38-13/83-9F, ISBN 0-660-91290-2; Price: $2.25 Canada, $2.70 à l'étranger.

83-10E TAN-1: A Certified Tantalum Reference Ore; H.F. Steger and W.S. Bowman;
Cat. No. M38-13/83-10E, ISBN 0-660-11504-2; Price: $2.50 Canada, $3.00 other countries.

83-10F TAN-1: Minerai de référence de tantale; H.F. Steger et W.S. Bowman;
Cat. No. M38-13/83-10F, ISBN 0-660-91291-0; Price: $2.50 Canada, $3.00 à l'étranger.

83-14E MP-2: A Certified Tungsten-molybdenum Reference Ore; H.F. Steger and W.S. Bowman;
Cat. No. M38-13/83-14E, ISBN 0-660-11541-7; Price: $3.00 Canada, $3.60 other countries.

83-14F MP-2: un minerai de référence certifié de tungstène-molybdène; H.F. Steger et W.S. Bowman;
Cat. No. M38-13/83-14F, ISBN 0-660-91285-6; Price: $3.00 Canada, $3.60 à l'étranger.

83-15E CANMET Review 1982-1983; Staff of Technology Information Division;
Cat. No. M38-13/83-15E, ISBN 0-660-11615-4; Price: $5.00 Canada, $6.00 other countries.

83-15F Revue de CANMET 1982-1983; Personnel de la division de l'information technologique;
Cat. No. M38-13/83-15F, ISBN 0-660-91278-3; Price: $5.00 Canada, $6.00 à l'étranger.

83-16E Asbestos/Cement pipe corrosion Part 1 - Historical, Technological Economic and Statistical Background; B. Nebesar;
Cat. No. M38-13/83-16E, ISBN 0-660-11557-3; Price: $2.50 Canada, $3.00 other countries.

83-20E Coal Mining in Canada: 1983; A.S. Romaniuk and H.G. Naidu;
Cat. No. M38-13/83-20E, ISBN 0-660-11616-2; Price: $6.00 Canada, $7.20 other countries.

POOR

QUALITY

ORIGINAL